第 29 卷 第 9 期
2015 年 9 月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 9
September 2015

碳包覆磁性镍纳米粒子对亚甲基蓝的吸附性能*

李冉冉[1] 黄 昊[1] 董星龙[1] 王永辉[1] 于洪涛[2] 全 燮[2]
JUNG Youngguan[3]

1. 大连理工大学材料科学与工程学院 三束材料改性教育部重点实验室 大连 116024
2. 大连理工大学环境与生命学院 工业生态与环境工程教育部重点实验室 大连 116024
3. Department of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, South Korea

摘 要 采用直流电弧等离子体法在甲烷气氛中蒸发块体金属镍, 原位合成了核/壳型碳包覆镍纳米粒子(Ni@C NPs)。在透射电子显微镜下可见明显的包覆结构, 以镍单质金属为核心, 表面包覆着厚度为3–5 nm的石墨碳层。根据N_2吸附等温线计算出BET比表面积为38.82 $m^2 \cdot g^{-1}$。用双氧水对其表面进行改性处理, 实现了表面含氧官能团的功能化, 改善了表面碳的浸润性而提高亲水性, 作为吸附剂可用于染料亚甲基蓝的吸附。系统研究了吸附时间、初始浓度和pH值对吸附量的影响。采用准一级和准二级动力学模型研究了动力学, 用Langmuir和Freundlich模型拟合分析了吸附等温线。进行了5个循环的吸脱附循环再利用实验, 之后收集粉体吸附剂, 表明回收率为69.4%。用外加磁场进行的碳包覆镍纳米粒子分离研究的结果表明, 用磁分离技术进行吸附剂的回收与再利用是一种简单而高效的方法。

关键词 复合材料, 碳包覆镍纳米粒子, 吸附, 亚甲基蓝, 磁分离

分类号 TB333, O647 文章编号 1005-3093(2015)09-0663-08

Adsorption Performance of Methylene Blue onto Nanoparticles of Carbon-Encapsulated Magnetic Nickel

LI Ranran[1] HUANG Hao[1] DONG Xinglong[1**] WANG Yonghui[1]
YU Hongtao[2] QUAN Xie[2] JUNG Youngguan[3]

1. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beam, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China
2. Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China
3. Department of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, South Korea

*Supported by National Basic Research Program of China No.2011CB936002 and National Natural Science Foundation of China Nos. 51271044, 51331006 & 51171033.

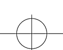
Manuscript received October 8, 2014; in revised form November 13, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0411)84706130, E-mail: dongxl@dlut.edu.cn

ABSTRACT Nanoparticles of carbon encapsulated nickel (Ni@C NPs) were *in-situ* synthesized by direct current arc-discharge plasma method through evaporating pure Ni in methane atmosphere. Transmission electron microscopy observation revealed that the nanoparticles (Ni@C NPs) exhibited an encapsulation structure with Ni metal as core and carbon 3-5 nm in thickness as shell. The BET surface area of the prepared Ni@C NPs is 38.82 $m^2 \cdot g^{-1}$ according to N_2 adsorption-desorption isotherm. Surface modification with hydrogen peroxide was carried to graft oxygen-containing groups on carbon, which can improve the wettability and hydrophilicity of the Ni@C NPs. Then the effect of contact time, adsorption time and

* 国家重点基础研究发展计划2011CB936002和国家自然科学基金51271044、51331006、51171033资助项目。
2014年10月8日收到初稿; 2014年11月13日收到修改稿。

本文联系人: 董星龙, 教授



pH values on the adsorption of methylene blue was systematically investigated with the surface modified Ni@C NPs as adsorbent. The adsorption kinetics was analyzed with pseudo-first-order and pseudo-second-order models and the adsorption isotherm of methylene blue onto Ni@C NPs was fitted by Langmuir and Freundlich models. In addition, the result of recycling experiments for 5 cycles showed that a recovery rate 69.4% for the adsorbent could be reached. Furthermore, results of trial separation of Ni@C NPs by applied magnetic fields show that the magnetic field assisted separation technology is efficient means for the recycling and reuse of this adsorbent.

KEY WORDS composite, carbon coated nickel nanoparticles, adsorption, methylene blue, magnetic separation

有机染料是纺织、造纸和塑料等行业不可缺少的原料, 染料废水对生态环境和人类健康的危害日益严重[1]。已有很多处理方法, 如光催化降解[2], 芬顿与光芬顿[3, 4]和化学沉淀法等, 但是都有一定的局限性。吸附方法, 作为处理染料废水的一种重要的物理化学方法, 有成本低、效率高、无二次污染及环境友好等优点[5]。碳材料有物理化学性能稳定、比表面积大、孔隙结构发达等特点, 在污染物吸附方面被广泛研究。活性炭可用于去除重金属、有机染料和酚类污染物[6-9], 但是价格昂贵, 成本高, 脱附条件苛刻。新型碳材料碳纳米管的发现[10], 掀起了新的研究热潮, 尤其在吸附领域[11, 12]。同时, 毒理性研究表明, 碳纳米管对人体及其他生物是有毒的。活性炭颗粒小, 很难从溶液体系分离出来得到重复利用。小颗粒活性炭的流失也破坏生态环境。因此, 开发成本低、吸附量大、脱附简单、可以循环利用的吸附剂有重要的现实意义。Zhang 等[13]用 $FeCl_3\cdot 6H_2O$ 和葡萄糖分别为铁源和碳源, 水热法合成了 Fe_3O_4/C 纳米粒子, 用于处理水中染料。Oliveira 等[14]将高吸附量的活性炭与磁性铁氧化物(γ-Fe_2O_3、Fe_3O_4)复合, 用于去除挥发性有机物。Qu 等[15]采用湿化学法将 Fe_2O_3颗粒加入碳纳米管内制备吸附剂材料, 处理染料废水, 然后用简单地磁分离回收吸附剂。

目前磁性吸附剂的合成方法是复杂的多步化学法, 容易引入杂质, 产量有限, 且杂质在一定程度上降低了磁性金属氧化物的饱和磁化强度, 影响磁分离效果。本文用直流电弧等离子体法原位合成核/壳结构碳包覆镍纳米粒子(Ni@C NPs), 用双氧水对其表面进行改性后得到含氧官能团功能化的吸附剂, 系统研究吸附时间、初始染料浓度和pH值等因素对染料亚甲基蓝吸附量的影响, 分析吸附动力学和热力学以及吸脱附循环与再利用性能。

1 实验方法

1.1 磁性纳米粉体吸附剂的制备及表面改性

参考文献[16, 17]制备磁性纳米粉体吸附剂。采用直流电弧等离子体法, 以纯度为99.9%的块体镍为阳极, 以石墨棒作阴极。将反应室抽真空后通入碳源气体甲烷至 3×10^4 Pa, 点弧后电流和电压分别控制在90 A和40 V左右。蒸发块体金属靶材, 经过形核、长大、冷凝等过程形成纳米粉体沉积在水冷室壁上, 进行钝化处理约5-6 h后收集纳米粉体。

对制备的碳包覆镍纳米粒子进行表面改性。称取0.4 g Ni@C NPs, 将30%(质量分数)的双氧水30 mL置于100 mL烧杯中, 水浴超声搅拌1 h, 温度控制在50-60°C。外加磁铁收集改性后的吸附剂, 用去离子水反复洗至中性, 真空干燥并研磨收集, 得到实验用样品。

1.2 吸附剂结构的表征

用Quanta Autosorb-1 MP全自动气体吸附仪测定Ni@C NPs的氮气等温吸脱附曲线。用Malvern Mastersizer 2000 Zeta电位仪测定不同pH时Ni@C NPs的Zeta电位。用Panalytical Empyrean X射线衍射仪(XRD)分析晶体结构, 用Tecnai G220S-Twin透射电子显微镜(TEM)进行纳米粉体形貌、颗粒尺寸及分布分析。用NEXUS EURO傅里叶变换红外分析仪(FT-IR)测定样品中的化学键振动类型, 确定官能团种类。

1.3 染料吸附实验

将浓度为0、5、10、15和20 $mg\cdot L^{-1}$的亚甲基蓝溶液为标准液, 用721型可见分光光度计在波长665 nm测试吸光度, 绘制MB标准工作曲线。将不同浓度的亚甲基蓝溶液50 mL置于100 mL的玻璃锥形瓶, 碳包覆镍纳米粒子为50 mg, 用超声清洗器超声振荡, 温度为(30±1)℃。在预设时间间隔取样, 用0.22 μm过滤膜过滤, 测试滤液吸光度并计算浓度。吸附完成时用外加磁场进行粉体分离回收。为了研究pH对实验的影响, 使用0.05 $mol\cdot L^{-1}$, 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH溶液和0.5 $mol\cdot L^{-1}$, 1 $mol\cdot L^{-1}$的HCl溶液调节pH值。使用以下公式计算吸附量(q_t)和去除率(R, %):

$$q_t=(C_0-C_t)V/m$$

$$R(\%)=(C_0-C_e)/C_0\times100$$

其中 C_0、C_t和 C_e ($mg\cdot L^{-1}$)分别对应MB初始浓

度, t时刻浓度和平衡浓度。V(mL)是溶液体积, m(g)为吸附剂质量。计算平衡吸附量时, t即对应平衡时间。

1.4 吸脱附循环利用性的表征

将10 mg·L^{-1}的亚甲基蓝溶液50 mL加入50 mg碳包覆镍纳米粒子, 温度控制在(30±1)℃, 水浴超声吸附20 min, 取样测吸光度。用外加磁场进行分离, 将吸附了MB的粉体加入无水乙醇脱附, 重复3次, 以吸附-磁分离-脱附为周期循环5次。

2 结果和讨论

2.1 碳包覆镍纳米粒子结构、成分、比表面积与磁性性能

对碳包覆镍纳米粒子的结构、形貌和成分分析结果如图1所示。从图1a可以明显地看出包覆结构, 以金属镍为核, 表面包覆层状石墨碳, 厚度为3−5 nm, 表面有一些缺陷及共用部分, 主要是冷却过程急速及固溶所致。这些缺陷点也是吸附活性位点。碳是吸附过程的关键部分, 包覆在磁性金属外面, 与溶液充分接触, 有利于吸附。图1b中的峰(111)、(200)、(220)是镍单质的衍射峰, 没有镍的碳化物及氧化物, 由于碳的相对含量少, 其衍射峰不明显。用Scherrer公式计算出Ni@C的平均晶粒尺寸约为15.5 nm。

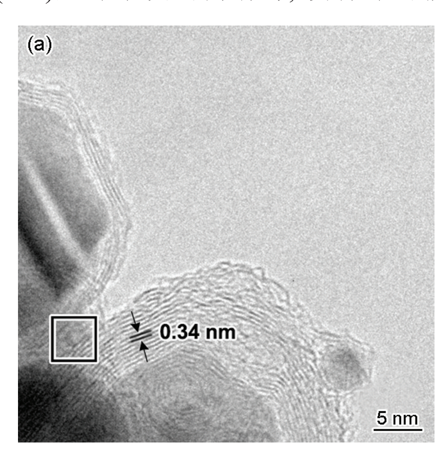
将一定量的碳包覆镍纳米粒子压成块体, 先在200°C脱气3 h以脱去物理吸附的气体, 在77 K下用全自动气体吸附仪测试N_2吸附。根据N_2等温吸附曲线由BET公式计算比表面积, 结果为38.82 m^2·g^{-1}。使用比表面积估算出碳包覆镍纳米粒子平均尺寸为67.4 nm, 远大于TEM和XRD结果。磁相互作用使粒子间有很强的团聚, 使测得的比表面积偏小。

用振动样品磁强计(VSM)测试碳包覆镍纳米粒子的磁化曲线, 得到饱和磁化强度为34.04 Am^2·kg^{-1}, 低于块体金属镍的饱和磁化强度。因为表面有非磁性的碳, 其碳含量达到23%[18]。但是, 这个磁化强度足以用于水介质中碳包覆镍纳米粒子的磁分离。

2.2 碳包覆镍纳米粒子改性及分散性

碳包覆镍纳米粒子经表面改性处理并没有出现镍氧化物的相关峰(图1b), 双氧水改性只对表面碳处理, 碳起保护金属镍的作用。

图2给出了改性前后碳包覆镍纳米粒子的傅里叶红外光谱图。改性处理前的碳包覆镍纳米粒子红外谱除3300 cm^{-1}的峰, 基本上没有其他峰, 说明产物纯度高。碳包覆镍纳米粒子改性后在3435 cm^{-1}和3479 cm^{-1}出现O—H强伸缩振动吸收峰, 一部分是测试中填充剂KBr吸收空气中水分, 另一部分是H_2O_2处理在碳表面形成的羟基官能团。2893 cm^{-1}和2914 cm^{-1}分别对应亚甲基CH的对称伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰。1701 cm^{-1}为羧基振动吸收峰[19], 1635 cm^{-1}和1067 cm^{-1}分别为—C=O拉伸吸收峰和—C—O峰[20], 2500 cm^{-1}—3200 cm^{-1}之间出现一些小而散的峰来自于羧酸游离O—H键。这些含氧官能团主要是H_2O_2处理在表面碳的缺陷位置置于一些



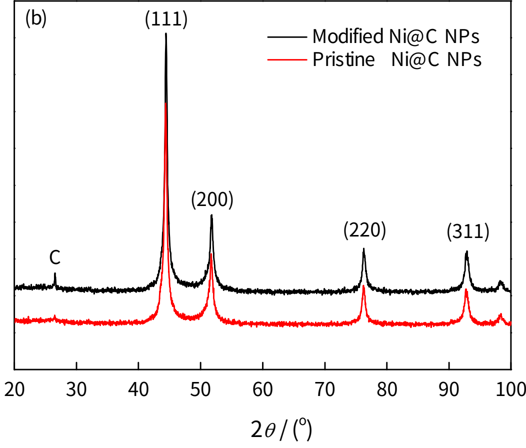


图1 碳包覆镍纳米粒子的HRTEM像和XRD谱

Fig.1 HRTEM image (a) and XRD spectra (b) of Ni@C NPs

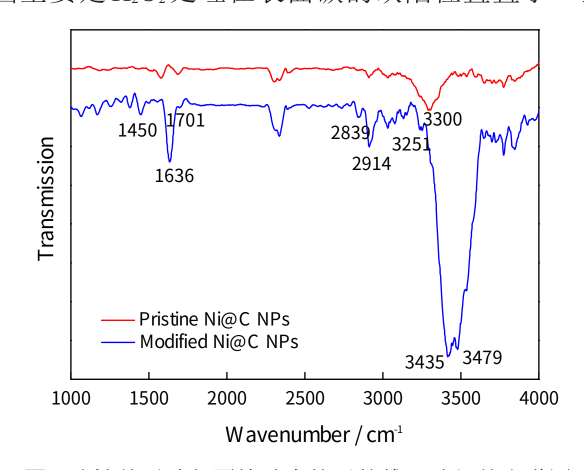


图2 改性前后碳包覆镍纳米粒子的傅里叶红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of Ni@CNPs before and after modification by H_2O_2

氧元素形成的。

将一定量的碳包覆镍纳米粒子分散在去离子水中, 超声振荡30 min, 用微量NaOH或HCl溶液调节pH。对应不同的pH改性前后碳包覆镍纳米粒子的Zeta电位测试结果, 如图3所示。电势等于零的点称为等电点(pH_{iep}), 可见改性后的碳包覆镍纳米粒子的等电点减小, 而且相同pH值下与改性前比较, 其电位下移。因为表面改性处理过程引入了含氧官能团, 与红外分析的结果一致。

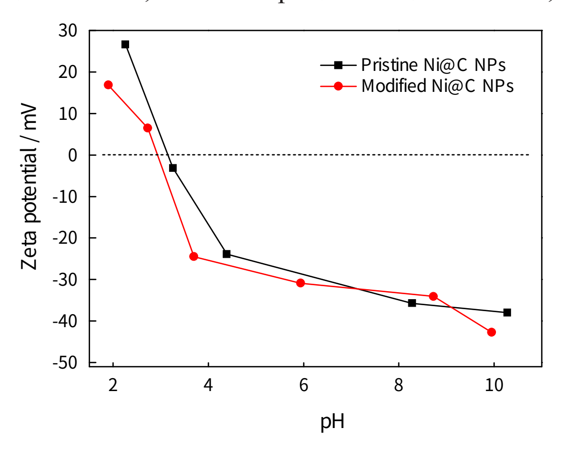


图3 改性前后碳包覆镍纳米粒子的Zeta电位随pH的变化曲线

Fig.3 Zeta potential of Ni@C NPs as a function of solution pH before and after modification

将改性处理前后(A和B样品分别标记处理前后)相同质量的碳包覆镍纳米粒子分散在去离子水中, 分别超声2 min、5 min和10 min以比较分散效果, 如图4所示。改性处理后的样品分散速率提高很多, 主要是双氧水处理在表面形成的含氧官能团可以改变碳包覆镍纳米粒子表面碳的浸润性, 使碳包覆镍纳米粒子具有更高的亲水性, 增强了分散性。

2.3 碳包覆镍纳米粒子吸附亚甲基蓝

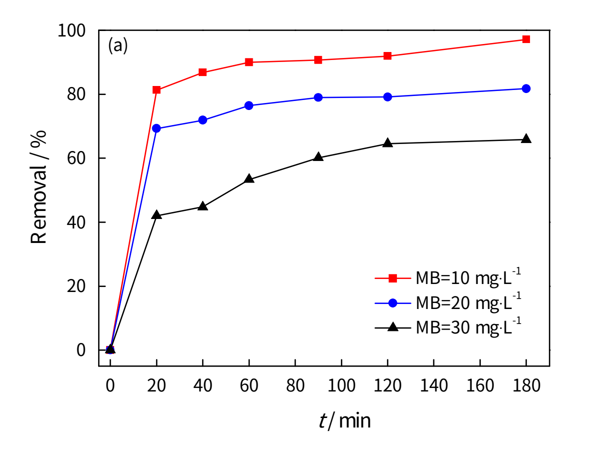
图5给出了不同MB初始浓度的吸附平衡实验结果。随着MB浓度的增大, 去除率减小, 而吸附量增加。MB初始浓度为10 mg•L^{-1}时吸附量为9.7 mg•g^{-1}, 当初始浓度为30 mg•L^{-1}时吸附量增加到19.7 mg•g^{-1}。染料的浓度增大提高了吸附驱动力, 克服了MB分子从水溶液中向被吸附态转变的阻力, 因此吸附量随初始浓度增大而增加。

同时, 由图5可以看出, 吸附过程在前20 min进行得比较快, 随后显著减慢。随着MB初始浓度增大, 吸附达到平衡所需时间增加。因为吸附的起始



图4 改性前后碳包覆镍纳米粒子的分散性

Fig.4 Dispersityof Ni@C NPs before (A) and after (B) modification, (a) 2 min, (b) 5 min, (c) 10 min



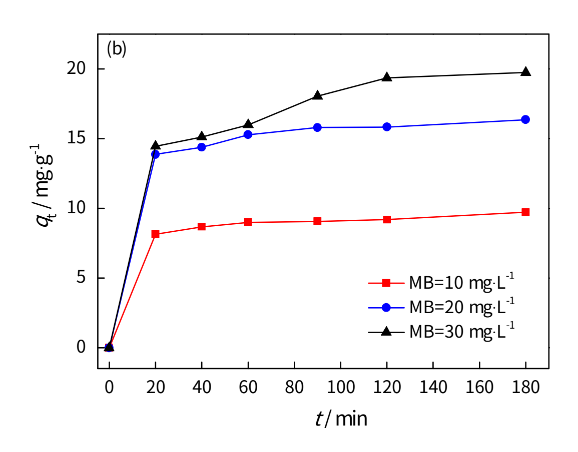
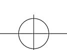


图5 亚甲基蓝初始浓度对去除率和吸附量的影响

Fig.5 Effect of initial concentration of MB on removal rate (a) and adsorption capability (b) at 30°C and pH=6.1



阶段吸附活性位比较多, 吸附进行快, 随着吸附的进行活性位逐渐被占用, 可用的吸附位点逐渐减少, 加之被吸附的MB分子之间的静电排斥力, 使吸附受阻, 故速率减小。

调节MB溶液的pH为3.2−11.5, 其对吸附影响结果如图6。随着pH的增大吸附量增大, pH值为3.2时吸附量最小为10.7 mg•g^{-1}, 当pH值为11.5时吸附量增大到19.8 mg•g^{-1}。MB是一种阳离子型染料, 在溶液中一般以阳离子(MB^+)形式存在。pH值小的溶液中H^+过剩, 与MB^+存在竞争吸附, 使吸附量受

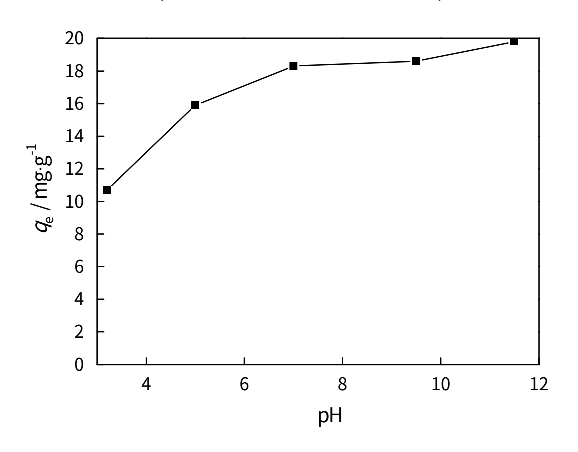


图6 pH变化对吸附的影响

Fig.6 Effect of solution pH on adsorption at 30℃ and MB=20 mg•L^{-1}

限。当pH值大于等电点时碳包覆镍纳米粒子被负电荷包围, 随着pH值的增大静电引力作用加强, 吸附更容易进行。结合图3和6的结果, 可见静电吸附是主要吸附机制。

2.4 碳包覆镍纳米粒子的染料吸附动力学

吸附动力学是从动力学角度研究吸附速率与其活化能的关系, 为研究污染物在吸附剂和水相的分布随时间变化规律提供理论基础。本文用准一级动力学(Pseudo-first-order model)和准二级动力学(Pseudo-second-order model)分析碳包覆镍纳米粒子对MB的吸附。

(1) 准一级动力学[21]

$$\ln(q_e-q_t)=\ln q_e-k_1t$$

其中 q_e、q_t (mg•g^{-1})为平衡吸附量与t时刻的吸附量; k_1 (min^{-1})为准一级吸附速率常数。

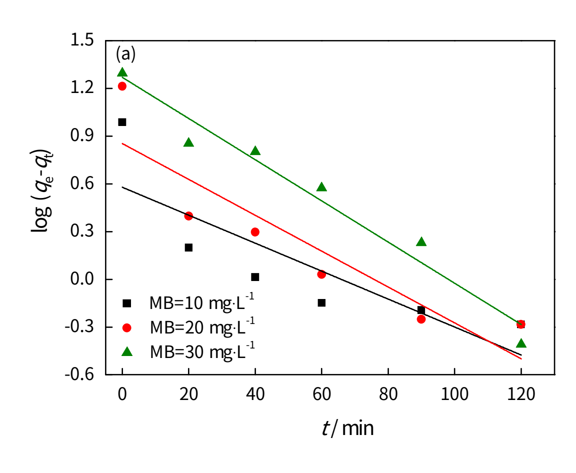
(2) 准二级动力学[22]

$$t/q_t=1/k_2q_e^2+t/q_e$$

其中 k_2(g•mg^{-1}•min^{-1})是准二级吸附速率常数。

碳包覆镍纳米粒子吸附MB过程的准一级动力学和准二级动力学拟合结果, 如图7和表1所示。

由图7可以看出, 准二级动力学拟合表现出更好的直线关系, 线性回归系数都大于0.99。根据准二级动力学计算出的吸附量与实验结果基



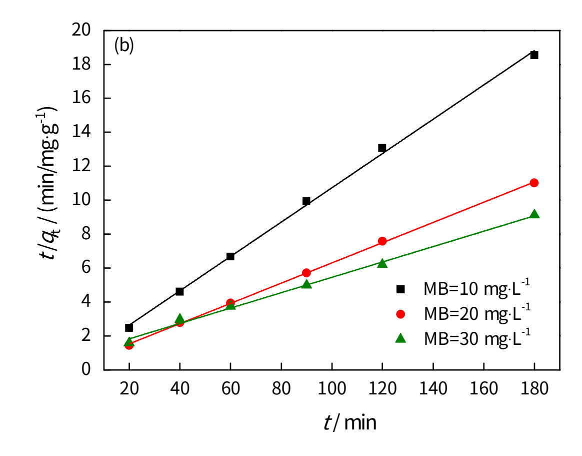


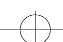
图7 准一级动力学和准二级动力学对碳包覆镍纳米粒子吸附MB拟合

Fig.7 Pseudo-first-order (a) and Pseudo-second-order (b) model at 30℃ and pH=6.1

表1 用准一级动力学和准二级动力学对碳包覆镍纳米粒子吸附MB拟合结果参数

Table 1 Coefficients of Pseudo-first and Pseudo-second-order adsorption kinetic models at 30℃ and pH=6.1

Pseudo-first-order					Pseudo-second-order		
C_{MB} /mg•L^{-1}	$q_{e,exp}$ /mg•g^{-1}	k_1 /min^{-1}	$q_{e,cal}$ /mg•g^{-1}	R_1^2	k_2 /g•mg^{-1}•min^{-1}	$q_{e,cal}$ /mg•g^{-1}	R_2^2
10	9.7	0.020	3.8	0.623	0.017	9.9	0.998
20	16.4	0.026	7.1	0.780	0.011	16.8	0.999
30	19.7	0.030	18.6	0.953	0.002	22.1	0.994



本一致, 进一步表明准二级动力学可以很好地描述碳包覆镍纳米粒子对MB的吸附过程。随着浓度的增加 k_2 值减小, 说明吸附速率随着浓度增加而提高。

2.5 碳包覆镍纳米粒子的吸附等温线

吸附等温线用来研究吸附平衡时吸附质分子在液相和固相间的分配行为, 常用的吸附等温线模型有Langmuir模型和Freundlich模型。Langmuir模型线性公式[23]为

$$C_e/q_e = 1/K_L q_m + C_e/q_m$$

用参数

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0)$$

说明吸附进行的难易程度: R_L>1, 吸附过程难进行; R_L=1, 吸附难易程度一般; 0 <R_L< 1, 吸附容易进行, 吸附效果好; R_L = 0, 吸附过程不可逆。

Freundlich线性等温式[24]:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

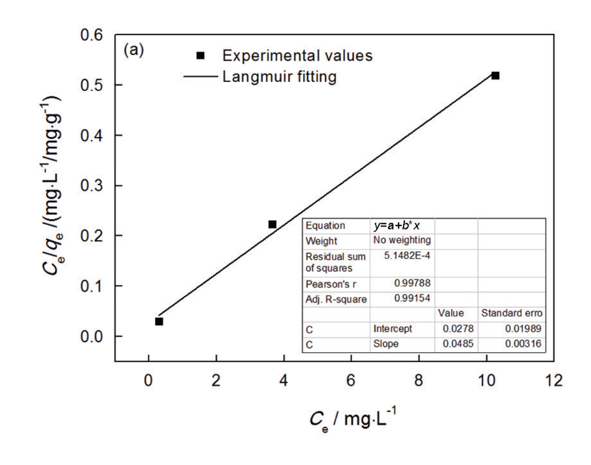
其中 C_0、C_e(mg•L^{-1})为溶液中染料的最大初始浓度与平衡浓度; q_e(mg•g^{-1})为平衡吸附量; q_m(mg•g^{-1})是Langmuir单层最大吸附量; K_L(L•mg^{-1})为Langmuir模型参数, 与吸附能量有关; K_F(L•g^{-1})为Freundlich模型参数, 表示吸附容量。

用上述两种模型对碳包覆镍纳米粒子吸附MB结果拟合, 如图8和表2所示。

根据图8和表2中的参数, 在本文的实验条件下两种模型都能很好地拟合实验结果(r^2>0.99), Langmuir参数 R_L=0.019, 介于0与1之间。这个结果表明, 碳包覆镍纳米粒子对MB吸附效果较好, 主要是发生在均匀表面的单分子层吸附, 相互作用主要是分子间作用力和静电作用, 通过Langmuir模型可以得到碳包覆镍纳米粒子对MB的最大吸附量为20.6 mg•g^{-1}。

2.6 染料吸脱附和循环再利用

碳包覆镍纳米粒子对MB的吸脱附与循环再利



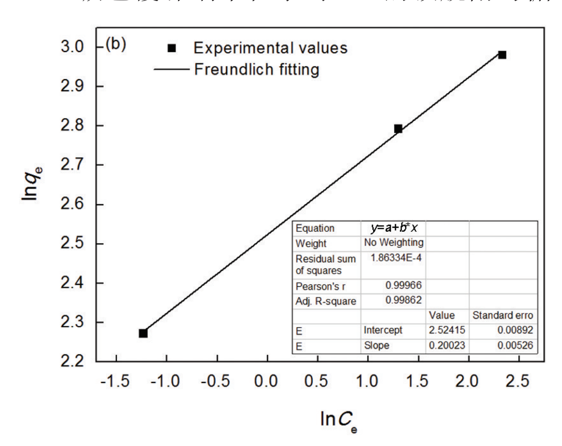


图8 用Langmuir和Freundlich模型对碳包覆镍纳米粒子吸附MB拟合

Fig.8 Langmuir (a) and Freundlich isotherm (b) of MB adsorption onto Ni@C NPs at 30℃ and pH=6.1

表2 碳包覆镍纳米粒子吸附MB的等温线参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters of MB adsorption onto Ni@C NPs at 30℃ and pH=6.1

Langmuir				Freundlich		
K_L/L•mg^{-1}	q_m/mg•g^{-1}	r_L^2	R_L	K_F/L•g^{-1}	r_F^2	n
1.74	20.6	0.992	0.019	12.48	0.999	4.99

表3 与已报道吸附剂对亚甲基蓝吸附量的比较

Table 3 Comparison of the capacity for some adsorbents with adsorption of methylene blue

Adsorbent	Adsorption capacity/mg•g^{-1}	Ref.
Anaerobic granular sludge	45.01	[25]
Polyaniline nanotubes base/silica composite	10.31	[26]
Magnetic multi-wall carbon nanotube	11.89	[27]
Reduced graphene oxide-based hydrogels	7.85	[28]
Ni@C nanoparticles	20.6	This study

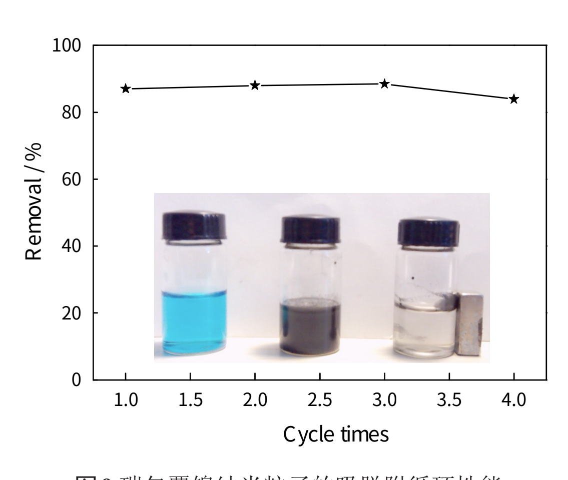


图9 碳包覆镍纳米粒子的吸脱附循环性能

Fig.9 Adsorption and desorption cycle performance of Ni@C NPs

用实验结果, 如图9所示。前4个循环去除率基本保持一致, 都大于85%, 第5个循环去除率有所下降。5个循环之后收集粉体为34.7 mg, 吸附剂回收率仍高达69.4%。脱附过程十分简单, 无水乙醇作为绿色溶剂不产生有毒产物, 可重复使用。

3 结　论

用直流电弧等离子体法原位可制备核/壳结构的碳包覆镍纳米粒子, 用双氧水对其表面改性处理, 得到了含氧官能团功能化的吸附剂, 可用于染料亚甲基蓝吸附。初始浓度、吸附时间和溶液pH均影响吸附量。动力学分析表明实验结果与准二级动力学吻合。吸附等温线符合Langmuir和Freundlich模型, 用Langmuir模型计算出碳包覆镍纳米粒子对亚甲基蓝的最大吸附量为20.6 $mg\cdot g^{-1}$。在5个循环的循环再利用实验中, 前4个循环去除率都大于85%, 第5个循环有所下降, 但吸附剂回收率仍有69.4%, 脱附简单易行。

参 考 文 献

1 W. Deligeer, Y. W. Gao, S. Asuha, Adsorption of methyl orange on mesoporous γ- Fe_2O_3/SiO_2 nanocomposites, Applied Surface Science, **257**, 3524(2011)

2 M. A. Rauf, M. A. Meetani, A. Khaleel, A. Ahmed, Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS, Chemical Engineering Journal, **157**, 373(2010)

3 M. M. Alnuaimi, M. A. Rauf, S. S. Ashraf, Comparative decoloration study of Neutral Red by different oxidative processes, Dyes Pigm., **72**, 367(2007)

4 J. H. Sun, S. P. Sun, G. L. Wang, L. P. Qiao, Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, Dyes Pigm., **74**, 647(2007)

5 FAN Yuxin, ZHOU Zengyan, Current situation and development prospect of textile dye wastewater treatment methods, Engineering and Technology, **9**, 22(2002)
(樊毓新, 周增炎, 染料废水的处理方法现状与发展前景, 工程与技术, **9**, 22(2002))

6 I. Uzun, F. Güzel, Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution by activated carbon and comparison of percent adsorption results of activated carbon with those of some other adsorbents, Turk J Chem., **24**, 291(2000)

7 M. Uğurlu, A. Gürses, M. Açıkyıldız, Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation, Microporous and Mesoporous Materials, **111**, 228(2008)

8 P. K. Malik, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, Dyes and Pigments, **56**, 239(2003)

9 D. M. Nevskaia, A. Santianes, V. Muñoz, A. G. Ruíz. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study, Carbon, **37**, 1065(1999)

10 S. lijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, **354** (6348), 56(1991)

11 H. H. Cho, K. Wepasnick, B. A. Smith, F. K. Bangash, D. H. Fairbrother, W. P. Ball, Sorption of aqueous Zn[II] and Cd[II] by multiwall carbon nanotubes: the relative roles of oxygen-containing functional groups and graphenic carbon, Langmuir, **26**(2), 967 (2010)

12 X. J. Peng, Y. H. Li, Z. K. Luan, Z. C. Di, H. Y. Wang, B. H. Tian, Z. P. Jia, Adsorption of 1, 2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes, Chemical Physics Letters, **376**, 154(2003)

13 Z. Y. Zhang, J. L. Kong, Novel magnetic Fe_3O_4@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, **193**, 325(2011)

14 L. C. A. Oliveira, R. V. R. A. Rios, J. D. Fabris, V. Garg, K. Sapag, R. M. Lago, Activated carbon /iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, Carbon, **40**, 2177(2002)

15 S. Qu, F. Huang, S. N. Yu, G. Chen, J. L. Kong, Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe_2O_3 particles, Journal of Hazardous Materials, **160**, 643(2008)

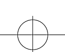
16 X. L. Dong, Z. D. Zhang, S. R. Jin, W. M. Sun, X. G. Zhao, Z. J. Li, Y. C. Chuang, Characterization of Fe-Ni(C) nanocapsules synthesized by arc discharge in methane, J. Mater. Res., **14**(5), 1782 (1999)

17 X. F. Zhang, X. L. Dong, H. Huang, Y. Y. Liu, W. N. Wang, X. G. Zhu, B. Lv, J. P. Lei, Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules, Appl. Phys. Lett., **89**, 053115 (2006)

18 X. L. Dong, Z. D. Zhang, S. R. Jin, W. M. Sun, Y. C. Chuang, Surface characteristic of ultrafine Ni particles, Nanostr. Mater., **10**, 585 (1998)

19 X. M. Yan, B. Y. Shi, J. J. Lu, C. H. Feng, D. S. Wang, H. X. Tang, Adsorption and desorption of atrazine on carbon nanotubes, Journal of Colloid and Interface Science, **321**, 30(2008)

20 A. Ayla, A. Çavuş, Y. Bulut, Z. Baysal, Ç. Aytekin, Removal of methylene blue from aqueous solutions onto Bacillus subtilis: determination of kinetic and equilibrium parameters, Desalination



and Water Treatment, **51**, 7596(2013)

21 N. Kannan, M. M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study, Dyes and Pigments, **51**, 25(2001)

22 D. Kavitha, C. Namasivayam, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, Bioresource Technology, **98**, 14(2007)

23 I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc., **40**(9), 2221(1918)

24 Y. Qu, C. J. Zhang, F. Li, X. W. Bo, G. F. Liu, Q. Zhou, Equilibrium and kinetics study on the adsorption of perfluorooctanoic acid from aqueous solution onto powdered activated carbon, Journal of Hazardous Materials, **169**, 146(2009)

25 F. F. Liu, S. X.Teng, R. H. Song, S. G. Wang, Adsorption of methylene blue on anaerobic granular sludge: Effect of functional groups, Desalination, **263**, 11(2010)

26 M. M. Ayad, A. A. El-Nasr, J. Stejskal, Kinetics and isotherm studies of methylene blue adsorption onto polyaniline nanotubes base/silica composite, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **18**, 1964(2012)

27 J. L. Gong, B. Wang, G. M. Zeng, C. P. Yang, C. G. Niu, Q. Y. Niu, W. J. Zhou, Yi Liang, Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent, Journal of Hazardous Materials, **164**, 1517(2009)

28 J. N. Tiwari, K. Mahesh, N. H. Le, K. C. Kemp, R. Timilsina, R. N. Tiwari, K. S. Kim, Reduced graphene oxide-based hydrogels for the efficient capture of dye pollutants from aqueous solutions, Carbon, **56**, 173(2013)

